

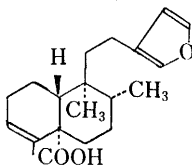
氏名	西野親生 にし の ちか お
学位の種類	農学博士
学位記番号	農博第144号
学位授与の日付	昭和47年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	農学研究科農芸化学専攻
学位論文題目	Callicarpa maingayi に含まれる新魚毒成分の単離とその化学構造
論文調査委員	(主査) 教授 三井哲夫 教授 深海浩 教授 大野稔

論文内容の要旨

クマツヅラ科シキブ属の植物には強い殺魚性を有する成分を含んでいる植物 *Callicarpa candicans* が知られており、その成分の *Callicarpone* は既に化学構造が明らかになっている。

本論文は、上記植物と同じ属で他種の植物中にも殺魚性成分を含有するもののあることの予想に基づいて、東南アジア一帯に自生するシキブ属植物16種類について、ヒメダカに対する毒性を検索し、それらの中の1種 *Callicarpa maingayi* のみに活性成分が含まれていることを発見し、この成分の単離、命名および化学構造を決定した成果をまとめたものである。

Callicarpa maingayi 中に含まれている殺魚成分は、乾燥葉 5.2kg をメタノール、ついでヘキサンで抽出し、これをカラムクロマトグラフ法によって分画精製することによって無色結晶として 2.9g を得た。この物質のヒメダカに対する半数致死濃度 (24時間) は 4.75ppm で、*Callicarpone* の 1/100 程度の殺魚力をもっており、その分子にはカルボキシル基があるので、この新物質に植物学名にちなんで “*Maingayic acid*” と命名した。分子式は $C_{20}H_{28}O_3$ で、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴分析などの解析結果および各種官能基に関する誘導体の諸性質からその平面構造を明らかにした。さらにこの物質の諸誘導体のうち、カルボニル基を有するものについて施光分散を測定し、この曲線が正のコットン効果を示すことおよびその他の実験結果から *Maingayic acid* の立体配座を次図のように決定した。



この物質の生理作用については水素添加物について原物質と比較試験したところ、いずれも著しく活性が低下し *Maingayic acid* に匹敵するものは見出すことができず、二重結合の存在が生理活性を具現するために必要な条件と考えられている。

論文審査の結果の要旨

南太平洋諸島には古くから魚毒植物として、クマツヅラ科シキブ属のウオトリシキブ *Callicarpa candidans* が知られており、その有効成分 *Callicarpone* が近年単離、構造決定された。同属の植物にはしばしば同様な生理作用を有する他種植物が存在するものであり、本論文の著者はこの点に着目し、東南アジア産の同属植物16種について殺魚性の有無を検索した。その結果 *Callicarpa maingayi* にのみ活性が認められ、その単離を行なったところ、有効成分は前記の *Callicarpone* とは全く異なった新物質であることが明らかになり、これに '*Maingayic acid*' と命名した。本論文の著者は分離分析ならびに機器分析的手法を駆使して、まずその平面構造式を定め、相ついで施光分散、解離定数の測定などを行なって、立体配位を決定することに成功した。

著者がこの研究を遂行中、ノルウェーの学者 *Anthonsen* によって、キク科植物の1種から *Solidagoic acid A* と命名された新成分が単離され (1968)、その平面構造が上記の *Maingayic acid* と全く同一であることが報告された。ところが物理恒数および核磁気共鳴スペクトルにおいて相違しており、*Anthonsen* から供与を受けた物質について解離定数などの測定を行なったところ、両物質が *cis, trans* の構造異性の関係にあることを明らかにした。またマメ科の植物の1種から *Misra* によって最近単離された *Hardwickiic acid* は、*Maingayic acid* とはカルボキシル基の結合位置のみ異なる異性体であり、両物質から脱カルボキシル化することによって同一物が生成することを、著者および *McCrinkle* との共同研究によって明らかにした。

このように、本物質は自然界に存在する転位ラプダン骨格の新化合物として注目され、また本論文の著者が本研究において駆使した各種の手法や知見は、有機天然物化学上、また有機分析化学上貴重なものである。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。